

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: O. TAKISE et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Group No.: Not Yet Assigned

Filed: February 6, 2004

Examiner: Not Yet Assigned

For: THERMOPLASTIC POLYESTER-BASED FLAME-RETARDANT
RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCTS THEREOF

Commissioner for Patents

P.O. Box 1450

Alexandria, VA 22313-1450

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPIES

CERTIFICATE OF EXPRESS MAILING

I hereby certify that this correspondence and the documents referred to as attached therein are being deposited with the United States Postal Service on this date

February 6, 2004 in an envelope as "Express Mail Post Office Addressee," Mailing

Label No. **EV438970907US**, addressed to the Commissioner for Patents, P.O.Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

By:

Michelle P. Chicos

Michelle P. Chicos

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

Country:

Japan

Application Number:

2003-34205

Filing Date:

February 12, 2003

WARNING: "When a document that is required by statute to be certified must be filed, a copy, including a photocopy or facsimile transmission of the certification is not acceptable." 37 C.F.R.section 1.4(f) (emphasis added).

SIGNATURE OF PRACTITIONER

John B. Alexander

Date: February 6, 2004

Tel. No. (617) 439-4444

Fax. No. (617) 439-4170

John B. Alexander, Ph.D. (Reg. No. 48,399)

EDWARDS & ANGELL, LLP

P. O. Box 55874

Boston, MA 02205



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 1 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 3 4 2 0 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 3 4 2 0 5]

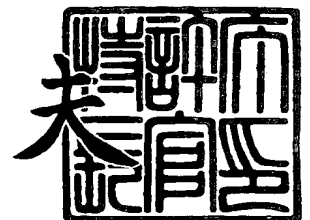
出 願 人 三 菱 エ ン ジ ニ ア リ ン グ プ ラ ス チ ッ ク ス 株 式 会 社
Applicant(s):



2 0 0 4 年 1 月 2 8 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫





【書類名】 特許願

【整理番号】 MA2082

【提出日】 平成15年 2月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/02

【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル系難燃樹脂組成物

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱エンジニア
リングプラスチック株式会社 技術センター内

【氏名】 滝瀬 修

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱エンジニア
リングプラスチック株式会社 技術センター内

【氏名】 斉藤 良

【特許出願人】

【識別番号】 594137579

【氏名又は名称】 三菱エンジニアリングプラスチック株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103997

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035035

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9406243



【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル系難燃樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂 100 重量部、(B) 臭素を含有する芳香族化合物 3～50 重量部、(C) 酸化アンチモン化合物 2～30 重量部、(D) フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン 0.1～3 重量部、(E) 板状フィラー 0.7～8 重量部、および (F) ガラス強化剤 9～100 重量部を含有してなる熱可塑性ポリエステル系難燃樹脂組成物。

【請求項 2】 前記 (E) 板状フィラーが珪酸塩化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性ポリエステル系難燃樹脂組成物。

【請求項 3】 前記 (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂がポリアルキレンテレフタレートであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性難燃ポリエステル系樹脂組成物。

【請求項 4】 前記 (E) 板状フィラーが、タルク、マイカ、クレー、カオリンから選ばれた 1 種または 2 種以上の珪酸塩化合物であることを特徴とする請求項 1～3 の何れかに記載の熱可塑性ポリエステル系難燃樹脂組成物。

【請求項 5】 前記 (B) 臭素を含有する芳香族化合物が、テトラブロモビスフェノール A 型エポキシオリゴマー若しくはポリマー、テトラブロモビスフェノール A 型ポリカーボネートオリゴマー若しくはポリマー、ペンタブロモベンジルポリアクリレート、ブロム化ポリスチレンから選ばれた 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 1～4 の何れかに記載の熱可塑性ポリエステル系難燃樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 1～5 の何れかに記載の熱可塑性ポリエステル系難燃樹脂組成物から成型され、厚さ 0.8 mm 以下の薄肉部分を有する成型品。

【請求項 7】 リレー部品であることを特徴とする請求項 6 に記載の成型品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】



本発明は優れた難燃性を有する熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物に関するものである。更に詳しくは、優れた難燃性と共に、極めて薄肉の成型品に対応できる優れた流動性を有する熱可塑性ポリエステル系樹脂難燃組成物およびその成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリブチレンテレフタレートやポリエチレンテレフタレートに代表される熱可塑性ポリエステル樹脂（以下、単にポリエステル系樹脂と記載することがある。）は、機械的強度、耐薬品性及び電気絶縁性等に優れるため電気、電子部品、自動車部品その他の電装部品、機械部品等に広く用いられている。このような用途に供する場合は、難燃性であることが必要である。また、近年、電気、電子部品や電装部品は、各種機器の小型化・軽量化の趨勢から薄肉小型化されてきており、それに利用される各種成型品も小型化と薄肉化が進んでいるが、薄肉の成型品を得るためにはさらなる良流動性が要求されている。また、このような成型品ではその最も薄い部分に対応する難燃性が要求される。この場合、難燃性としてはUL-94に規定されるランクV-0の難燃性が指標とされる。この規格では、短冊状の試験片にガスバーナーの炎で着火するが、離炎後に火炎滴下物の無いことが要求される。

【0003】

一般に、熱可塑性樹脂組成物を難燃化する方法としては難燃剤として臭素または塩素を含有する芳香族化合物と難燃助剤として三酸化アンチモン等のアンチモン化合物を併用する方法が広く採用され、離炎時の速やかな消火と接炎中の火炎滴下物の消火が期待される。しかし、樹脂組成物の難燃化は成型品が薄肉になるほど困難になり、この方法では試験片の薄肉化に応じ、難燃剤と難燃助剤を大量に配合する必要が生じる。その結果、難燃化の目的は達成できても熱可塑性樹脂組成物本来の機械的特性や流動特性を損なったり、熔融成形の際に変色したりする欠点が生じる。また、接炎中の燃焼物の落下を防止するためには例えば、特許文献1（特公昭55-30024）等が開示されているようにポリテトラフルオロエチレン等のフッ素含有ポリオレフィンやアスベストを添加することが知られ

ている。しかし、フッ素含有ポリオレフィンの添加は熱可塑性樹脂の流動性を悪化させ、成型品の外観を悪化させ、アスベストの添加はその有害性に問題があり、何れも好ましくない。

【 0 0 0 4 】

熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物の流動性は、樹脂自体の分子量を小さくし溶融粘度を低下させる、または、剛性及び耐熱性を付与させることを目的として配合している無機充填材を減量すること等によって改良することが出来る。しかしながら、これらの方法によって良流動化した場合には、ポリエステル樹脂が本来有する機械的特性や耐熱性が実用上、満足し得ないほどに低下してしまいかねない。また、樹脂自体の分子量を小さくすることは先に記した難燃化、特に火炎滴下物を防止する機能を大きく低下させることにも繋がる。

【 0 0 0 5 】

一方、難燃化のために多量のハロゲン化芳香族化合物及び難燃助剤のアンチモン化合物を配合した熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物は、耐アーク性、耐トラッキング性等の電気特性が低下するので、これを改良するため、タルク、クレーに代表される珪酸塩化合物を配合した組成物が提案されている（特許文献 2 ～ 4）。しかしながら、その効果を得るためには珪酸塩を多量に配合する必要がある、その結果、成型品の耐衝撃性や靱性等の機械的特性の低下を招くばかりか、多量に添加すると、燃焼試験時のグローイング時間が長くなるという問題が発生する。

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】

特公昭 5 5 - 3 0 0 2 4 号公報

【特許文献 2】

特開昭 5 1 - 0 8 0 3 5 1 号公報

【特許文献 3】

特開昭 5 3 - 0 3 5 7 5 3 号公報

【特許文献 4】

特開平 2 - 2 2 5 5 5 5 号公報

【0007】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、かかる事情に鑑みなされたものであり、その目的は、熱可塑性ポリエステル樹脂本来の特性である良好な強度、剛性、耐熱性及び耐衝撃性の性能バランスを有し、且つ、優れた流動性と難燃性ならびに燃焼時の火炎滴下物を防止することを可能とした熱可塑性ポリエステル系難燃樹脂組成物及びその成型体を提供することにある。

【0008】**【課題を解決するための手段】**

本発明者等は、上記目的を達成するため種々検討した結果、難燃性は、臭素含有芳香族化合物と酸化アンチモンを併用することにより達成でき、接炎中の火炎滴下物はフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンを多量に添加することにより達成できるが、その手段では本発明が目的とする良流動性が得られない。そこで、本発明者等は、ポリテトラフルオロエチレンと共に形状が板状の無機充填材（板状フィラー）をある特定量の範囲内で併用することにより、ポリテトラフルオロエチレンの量を減じても優れた難燃性、火炎滴下物の防止性を改善することが可能であり、その結果、樹脂本来の良流動性を保持したまま、良好な難燃性の樹脂組成物が得られることを見出し本発明に到達した。すなわち本発明の要旨は、（A）熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部、（B）臭素を含有する芳香族化合物3～50重量部、（C）酸化アンチモン化合物2～30重量部、（D）フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン0.1～3重量部、（E）板状フィラー0.7～8重量部、および（F）ガラス強化剤9～100重量部を含有してなる熱可塑性ポリエステル系難燃樹脂組成物、およびそれから得られる成型品に存する。

【0009】**【発明の実施の態様】**

以下、本発明を詳細に説明する。本発明に使用される（A）熱可塑性ポリエステル系樹脂としては、公知の芳香族ポリエステル系樹脂を用いることができる。ここで芳香族ポリエステル系樹脂とは、芳香環を重合体の連鎖単位に有するポリ



エステルで、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体（以下、芳香族ジカルボン酸成分と称す）およびジオールおよびそれらのエステル形成性誘導体（以下ジオール成分と称す）とを主成分とする重縮合反応により得られる重合体もしくは共重合体である。エステル形成性誘導体としては、例えばメチルエステル等の低級アルキルエステルが挙げられる。

【0010】

原料の芳香族ジカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ビフェニル-2, 2'-ジカルボン酸、ビフェニル-3, 3'-ジカルボン酸、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルフォン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルイソプロピリデン-4, 4'-ジカルボン酸、1, 2-ビス（フェノキシ）エタン-4, 4'-ジカルボン酸、アントラセン-2, 5-ジカルボン酸、アントラセン-2, 6-ジカルボン酸、p-ターフェニレン-4, 4'-ジカルボン酸、ピリジン-2, 5-ジカルボン酸等およびそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。好ましくはテレフタル酸或いはそのエステル形成性誘導体が使用される。

これらの芳香族ジカルボン酸成分は2種以上を混合して使用しても良い。なお、少量であればこれらの芳香族ジカルボン酸成分と共にアジピン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸或いはそれらのエステル形成性誘導体を1種以上混合して使用することができる。

【0011】

ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-メチルプロパン-1, 3-ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の脂肪族ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール等の脂環式ジオール等、およびそれらの混合物等があげられる。なお、少量であれば、分子量400～6,000の長鎖ジオール、例えば、ポリエチレングリコール、ポリ-1, 3

ープロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等を1種以上共重合せしめても良い。

【0012】

本発明に使用される(A)熱可塑性ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリトリメチレンテレフタレート(PTT)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンナフタレート(PBN)、ポリエチレン-1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート等を挙げることができる。また前記の熱可塑性ポリエステル系樹脂にイソフタル酸、デカンジカルボン酸、4,4'-イソプロピリデン-ビス[(2,6-ジブromoフェノキシ)エトキシ-2-エタノール]、4,4'-イソプロピリデン-ビス[(2,6-ジブromoフェノキシ)エタノール]、4,4'-イソプロピリデン-ビス(フェノキシエトキシ-2-エタノール)、4,4'-イソプロピリデン-ビス(フェノキシエタノール)等のモノマーを共重合したポリエステルを使用することもできる。このうち好ましくはポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレートで、より好ましくはポリブチレンテレフタレートが使用できる。ポリブチレンテレフタレートを用いて本発明の目的とする難燃性の薄肉成形品を得るための樹脂組成物には、特に限定されるものではないが、固有粘度が0.5dl/g~1.1dl/g、望ましくは0.9dl/g以下、更に望ましくは0.8dl/gであるポリブチレンテレフタレートを使用することが望ましい。なお、本明細書においては、固有粘度はフェノールと1,1,2,2-テトラクロロエタンの重量比1:1の混合溶媒に試料を溶解し、ウベローデ粘度計を用いて30℃で測定した値である。

【0013】

本発明に使用される(B)臭素を含有する芳香族化合物としては、ハロゲン系難燃剤として知られている臭素化合物、例えばテトラブromobisフェノールA型のエポキシオリゴマー若しくはポリマー、テトラブromobisフェノールA型のポリカーボネートオリゴマー若しくはポリマー、ペンタブromobenzilポリアクリ

レート、ポリブロモフェニルエーテル、ブロム化ポリスチレン、エチレンビステトラブロモフタルイミド等のイミド化合物等が挙げられる。本発明組成物中の (B) 臭素を含有する芳香族化合物の含有量は、(A) 熱可塑性ポリエステル系樹脂 100 重量部に対し、3～50 重量部、好ましくは 5～30 重量部である。臭素を含有する芳香族化合物の量が 3 重量部より少ないと十分な難燃効果が得られず、50 重量部より多いと成型品の機械的強度の低下、熔融時の熱安定性に支障をきたす恐れがある。

【0014】

本発明に使用される (C) 酸化アンチモン化合物は、(B) 臭素を含有する芳香族化合物と組み合わせて使用される難燃助剤であり、具体的には、三酸化アンチモン (Sb_2O_3)、四酸化アンチモン (Sb_2O_4)、五酸化アンチモン (Sb_2O_5) 等の酸化アンチモン、或いは五酸化アンチモン酸ナトリウム等のアンチモン酸塩が挙げられる。本発明組成物中の (C) 酸化アンチモン化合物の含有量は、(A) 熱可塑性ポリエステル系樹脂 100 重量部に対し、2～30 重量部、好ましくは 3～15 重量部である。酸化アンチモン化合物の量が 2 重量部より少ないと十分な難燃効果が得られず、一方、30 重量部より多いと成型品の機械的強度の低下や、熔融時の熱安定性に支障をきたす恐れがある。

【0015】

本発明において滴下防止剤として使用される (D) フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは、重合体中に容易に分散し、且つ重合体同士を結合して繊維状材料を作る傾向を示すものである。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは ASTM 規格でタイプ 3 に分類される。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンとしてはダイキン化学工業 (株) のポリフロン FA-500、F-201L、または M-18、旭硝子 (株) のフロン CD-123、三井・デュポンフロロケミカル (株) のテフロン (R) 6J (これらは何れも商標) として市販されている。

【0016】

本発明組成物中の (D) フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンの含有量は、通常の使用量より少なくても良く、(A) 熱可塑性ポリエステル系

樹脂 100 重量部に対して 0.1～3 重量部、好ましくは 0.5～2 重量部である。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンの量が 0.1 重量部より少ないと本発明の効果が発揮されず、3 重量部より多いと押し出し性、成形性等の加工性、更には成形品外観が損なわれる。

【0017】

本発明に使用される (E) 板状フィラーは、葉状、鱗片状、薄片状等の形状を有する無機フィラーである。特にかかる形状を有し、化学組成として SiO_2 単位を含む化合物が好ましい。具体的には、例えば珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、タルク、マイカ、カオリン、珪藻土、クレー、スメクタイトなどが挙げられ、板状の形状を有するものであれば、天然品であっても合成品であっても良い。なかでもタルク、マイカ、クレー、カオリンが好ましく、特に好ましくはタルクである。板状フィラーの平均粒径には特に制限はないが、好ましい平均径としては、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.3 \sim 40 \mu\text{m}$ である。平均粒径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満では本発明組成物から得られる成型品の強度改善効果が不十分な場合があり、 $100 \mu\text{m}$ を越えると靱性・外観性が低下する傾向がある。

【0018】

本発明に使用される板状フィラーは、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤などの表面処理剤で処理されていても良い。シランカップリング剤としては例えばエポキシ系シラン、アミノ系シラン、ビニル系シランなどが挙げられ、チタネート系カップリング剤としては、例えばモノアルコキシ型、キレート型、コーディネート型などのものが挙げられる。カップリング剤による処理方法は公知の方法が採用される。

本発明組成物中の (E) 板状フィラーの含有量は、熱可塑性ポリエステル樹脂 100 重量部に対して 0.7～8 重量部、好ましくは 1～7 重量部である。板状フィラーの量が 0.7 重量部より少ない場合、若しくは逆に 8 重量部より多い場合の何れであっても本発明の効果が発揮されず、難燃性が損なわれる恐れがある。(E) 板状フィラーは、単独では上述の量で難燃化、特に火炎滴下防止に寄与するものではないが、本発明では、かかる少量の板状フィラーを、(D) ポリテ

トラフルオロエチレンと併用することにより、その使用量を低減して、十分な火炎滴下防止能を発揮させ、流動性の悪化や成型品外観を犠牲にすることなく、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物の高度の難燃性を付与することを可能としている。

【0019】

本発明に使用される (F) ガラス強化剤としては、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラス繊維等が挙げられる。(F) ガラス強化剤の含有量は熱可塑性ポリエステル樹脂 100 重量部に対して 9 ~ 100 重量部である。ガラス強化剤の量が 9 重量部未満では、成形品に十分な剛性並びに耐熱性が得られず、100 重量部より多いと、射出成形を行うための十分な流動性が得られないばかりか、逆に機械的物性が低下しやすくなる。

【0020】

本発明の熱可塑性ポリエステル系難燃樹脂組成物は、上記 (A) ~ (F) 成分の他に、その物性、流動性と難燃性を損なわない限りにおいて、その目的に応じて樹脂の混練時、成形時に慣用の他の添加剤、たとえば各種エラストマー成分、安定材、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、可塑剤、帯電防止剤、着色剤等を含有することができる。また、必要に応じて、ポリエステル系樹脂以外の熱可塑性樹脂、例えばポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、AS樹脂、ABS樹脂等を配合することも差し支えない。

【0021】

本発明の熱可塑性ポリエステル系難燃樹脂組成物を製造する方法は、特に制限されるものではなく、この種技術で採用される種々の方法が採用される。例えば (A) ~ (F) 成分、及び必要に応じて用いられる他の添加剤を配合し、スクリー式押出機によってペレットに調製する一括ブレンド方法、またはスクリー式押出機に、まず (A) 熱可塑性ポリエステル系樹脂を供給して熔融し、他の供給口よりその他の成分及び添加剤を供給、混練しペレットに調製する分割ブレンド方法等が挙げられる。

【0022】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ポリエステル系樹脂が本来有する良好な機械

的特性および流動性と共に優れた難燃性を有し、電気、電子部品、自動車その他の電装部品、機械部品等の広範囲の分野の材料として使用することが出来る。特に本発明の難燃樹脂組成物は、薄肉成型体、例えば厚さ 0.8 mm 以下の薄肉部分を有する成型体に用いても、V-0 の難燃性を示すので、リレー部品等の高度の難燃性を要求される薄肉成型品の材料として好適である。

本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物を成型する方法は特に限定されるものではなく、射出成型法、押出成型法、回転成型法、中空成型法、圧縮成型法等の熱可塑性樹脂の成形に利用される各種の成形方法が何れも利用可能である。

【 0 0 2 3 】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例および比較例においては、以下の材料を使用した。

(1) PBT：ポリブチレンテレフタレート（商品名；NOVADURAN 5008、三菱化学社製、極限粘度 0.85）。

(2) PET：ポリエチレンテレフタレート（商品名；NOVAPET GV200、三菱化学社製、極限粘度 0.60）。

(3) PTT：ポリトリメチレンテレフタレート（商品名；Sorona 3GT、DuPont 社製、極限粘度 1.04）。

【 0 0 2 4 】

(4) 難燃剤 A：ペンタブロモベンジルポリアクリレート（商品名；FR-1025、ブロモケム・ファーイースト社製）。

(5) 難燃剤 B：テトラブロモビスフェノール A 型エポキシ樹脂（商品名；SR-T48、阪本薬品社製）。

(6) 難燃剤 C：テトラブロモビスフェノール A 型エポキシ樹脂（商品名；CXB-300C、宇進高分子社製）。

(7) 難燃剤 D：テトラブロモビスフェノール A 型ポリカーボネート樹脂（商品名；FR-53、三菱瓦斯化学社製）。

(8) 難燃助剤：三酸化アンチモン（商品名；AT-3CN、鈴裕化学社製）。

(9) PTFE: ポリテトラフルオロエチレン (商品名; ポリフロンM-18、ダイキン工業社製)。

【0025】

(10) タルクA: 板状フィラー (商品名; ミクロンホワイト5000S、林化成社製)。

(11) タルクB: 板状フィラー (商品名; タルカンPKC、林化成社製)。

(12) マイカ: 板状フィラー (商品名; ミカレットA-21B、山口雲母社製)。

(13) カオリン: 板状フィラー (商品名; SATINMTON No. 5、土屋カオリン社製)。

(14) 酸化チタン: 非板状フィラー (商品名; CR-61、石原産業社製)。

(15) GF: ガラス繊維 (商品名; T-187、日本電気硝子社製、繊維径 $13\mu\text{m}\phi$)。

【0026】

実施例1～7、比較例1～6

熱可塑性ポリエステル樹脂としてPBTを用い、表-1又は表-2に示す組成比に従って、各成分を配合し、2軸押出機 (スクリー径30mm) を用いて、バレル設定温度260℃、回転数150rpmで押出してペレットを作った。得られたペレットを、120℃にて6～8時間乾燥した後、直ちに、射出成形機 (住友重機械社製、ネスタールSG75-SYCAP-MIIIA) を用いて温度255℃で以下の評価試験用の試験片を射出成形し、評価試験を行った。結果を表-1、表-2に示した。

【0027】

樹脂組成物の評価試験は、以下のようにして行った。

(1) 引張強度: ISO527-1およびISO527-2に従って測定した。

(2) シャルピー衝撃強度: ISO179に従って測定した。

(3) 熔融粘度: キャピラリフローメータを用いて、バレル設定温度270℃、キャピラリー1mm ϕ ×30mmLで測定した剪断速度91.2/s ϕ の熔融粘度を測定した。

(4) 成形品外観：厚み 1 / 6 4 インチ (約 0 . 4 mm) の試験片を作成し、試験片表面の P T F E 由来である凝集物の有無を観察し、次の基準で評価した。

○； 凝集物なし

×； 凝集物あり

(5) 難燃性試験：アンダーライターズラボラトリーズインコーポレーションの U L - 9 4 ” 材料分類のための燃焼試験 (以下、U L - 9 4) ” に示される試験方法に従って、厚み 1 / 3 2 インチ (約 0 . 8 mm) の試験片を各 5 本作成し試験した。この試験方法により、5 本の試料片の試験結果に基づいて、U L - 9 4 の V - 0、V - 1 及び V - 2 のいずれかの等級に評価した。U L - 9 4 についての各等級の基準は概略以下の通りである。

【 0 0 2 8 】

V - 0：点火炎を取り除いた後の平均火炎保持時間が 5 秒以下であり、且つ全試料とも脱脂綿に着火する微粒炎を落下しない。

V - 1：点火炎を取り除いた後の平均火炎保持時間が 2 5 秒以下であり、且つ全試料とも脱脂綿に着火する微粒炎を落下しない。

V - 2：点火炎を取り除いた後の平均火炎保持時間が 2 5 秒以下であり、且つこれらの試料が脱脂綿に着火する微粒炎を落下する。

また、U L - 9 4 は全試験片が特定の V 等級に合格しなければ、その等級に分類してはならない旨を規定している。この条件を満たさない場合には、その 5 本の試験片は最も成績の悪い 1 本の試験片の等級が与えられる。

【 0 0 2 9 】

【表 1】

	表-1 (その1)				
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
PBT	重量部	100	100	100	100
難燃剤A	重量部	11.7			
難燃剤B	重量部		15.8		
難燃剤C	重量部			15.8	
難燃剤D	重量部				14.5
難燃助剤	重量部	5.0	5.0	5.0	5.0
PTFE	重量部	0.9	0.9	0.9	0.9
タルク-A	重量部	3.6	3.6	3.6	3.6
タルク-B	重量部				
マイカ	重量部				
カオリン	重量部				
酸化チタン	重量部				
GF	重量部	54	54	54	54
引張強度	Mpa	127	128	127	126
シャルピー 衝撃強度	kJ/m^2	7.5	8.0	7.7	7.7
熔融粘度	$\text{Pa} \cdot \text{s}$	334	391	328	343
成型品外 観	—	○	○	○	○
難燃性	UL規格	V-0	V-0	V-0	V-0

【0030】

【表 2】

表-1 (その2)				
		実施例5	実施例6	実施例7
PBT	重量部	100	100	100
難燃剤A	重量部			
難燃剤B	重量部			
難燃剤C	重量部	15.8	15.8	15.8
難燃剤D	重量部			
難燃助剤	重量部	5.0	5.0	5.0
PTFE	重量部	0.9	0.9	0.9
タルク-A	重量部			
タルク-B	重量部	3.6		
マイカ	重量部		3.6	
カオリン	重量部			3.6
酸化チタン	重量部			
GF	重量部	54	54	54
引張強度	Mpa	127	128	128
シャルピー 衝撃強度	kJ/m ²	7.7	7.4	7.8
溶融粘度	Pa*s	335	317	322
成型品外 観	—	○	○	○
難燃性	UL規格	V-0	V-0	V-0

【0031】

【表 3】

表-2(その1)				
		比較例1	比較例2	比較例3
PBT	重量部	100	100	100
難燃剤A	重量部			
難燃剤B	重量部			
難燃剤C	重量部	15.8	15.8	15.8
難燃剤D	重量部			
難燃助剤	重量部	5.0	5.0	5.0
PTFE	重量部	0.9	0.9	0.9
タルク-A	重量部		0.6	10.0
タルク-B	重量部			
マイカ	重量部			
カオリン	重量部			
酸化チタン	重量部			
GF	重量部	54	54	54
引張強度	Mpa	130	130	117
シャルピー 衝撃強度	kJ/m ²	7.9	8.0	6.6
熔融粘度	Pa*s	322	327	352
成型品外 観	—	○	○	○
難燃性	UL規格	V-2	V-2	V-1

【0032】

【表 4】

表-2(その2)				
		比較例4	比較例5	比較例6
PBT	重量部	100	100	100
難燃剤A	重量部			
難燃剤B	重量部			
難燃剤C	重量部	15.8	15.8	15.8
難燃剤D	重量部			
難燃助剤	重量部	5.0	5.0	5.0
PTFE	重量部	0.9		4.0
タルク-A	重量部		3.6	
タルク-B	重量部			
マイカ	重量部			
カオリン	重量部			
酸化チタン	重量部	3.6		
GF	重量部	54	54	54
引張強度	Mpa	123	130	127
シャルピー 衝撃強度	kJ/m ²	6.9	8.1	7.7
熔融粘度	Pa・s	305	305	446
成型品外 観	—	○	○	×
難燃性	UL規格	V-2	V-2	V-0

【0033】

実施例 8

熱可塑性ポリエステル樹脂としてPET 100重量部を用いる以外は実施例 3と同じ処方で樹脂組成物を調製し、同様に成形温度 275℃で射出成形して試験片を作成し、評価を行った。得られた試験片の外観は良好（凝集物なし）で、評価結果は、引張強度；145MPa、シャルピー衝撃強度；5.6kJ/m²、難燃性；V-0であった。

【0034】

実施例 9

熱可塑性ポリエステル樹脂としてPTT 100重量部を用いる以外は実施例 3と同じ処方で樹脂組成物を調製し、同様に成形温度 265℃で射出成形して試験片を作成し、評価を行った。得られた試験片の外観は良好（凝集物なし）で、評



価結果は、引張強度；140MPa、シャルピー衝撃強度；6.0kJ/m²、難燃性；V-0であった。

【0035】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性ポリエステル系難燃樹脂組成物は、ポリエステル樹脂本来の良好な強度、剛性、耐熱性及び耐衝撃性の性能バランスを有し、且つ、優れた流動性と難燃性を有する。本発明組成物から製造された成型体は、0.8mm以下の薄肉部において、UL-94規格のV-0を達成することが出来るので、薄肉成型体であって、高度の難燃性を要求される電気・電子部品、例えばリレー部品等に好適な材料である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱可塑性ポリエステル樹脂本来の特性である良好な強度、剛性、耐熱性及び耐衝撃性の性能バランスを有し、且つ、優れた流動性と難燃性ならびに燃焼時の火炎滴下物を防止することを可能とした熱可塑性ポリエステル系難燃樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂 1 0 0 重量部、(B) 臭素を含有する芳香族化合物 3 ～ 5 0 重量部、(C) 酸化アンチモン化合物 2 ～ 3 0 重量部、(D) フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン 0 . 1 ～ 5 重量部、(E) 板状フィラー 0 . 7 ～ 8 重量部、および (F) ガラス強化剤 9 ～ 1 0 0 重量部を含有してなる熱可塑性ポリエステル系難燃樹脂組成物。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 0 3 4 2 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 4 1 3 7 5 7 9]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 8 月 1 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋一丁目 1 番 1 号

氏 名

三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社